

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-053544
(43)Date of publication of application : 27.03.1985

(51)Int.CI.

C08J 5/24
C08K 9/00
C08L 77/00
// D06M 13/50
D06M 15/55
(C08K 9/00
C08K 9:04
C08K 9:06)

(21)Application number : 58-162428

(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1983

(72)Inventor : KOSUDA HIROYUKI
NAKAMA KATSUMI

(54) CARBON FIBER MATERIAL AND REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a carbon fiber material having improved dispersibility and fluidity in a polyamide resin, and giving a molded article having excellent appearance and mechanical characteristics, by using a specific silane compound in combination with an epoxy resin as a sizing agent.

CONSTITUTION: A carbon fiber (CF) roving is dipped continuously in a solution obtained by dissolving (A) an epoxy resin and (B) a silane compound of formula (R1 is 1W3C hydrocarbon residue; R2 is 3W10C hydrocarbon residue having functional group at the terminal) in a proper solvent, heated with hot air, etc to remove the solvent, and cut to a proper length (3W6mm) or wound as it is to obtain a reinforcing fiber material composed of 100pts.wt. of CF, 2W10pts.wt., especially 3W6pts.wt. of an epoxy resin and 0.5W5pts.wt., especially 1W4pts.wt. of the compound of formula. 100pts.wt. of the CF is compounded to 80W2,000pts.wt. of a polyamide resin to obtain a CF-reinforced resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-53544

⑬ Int. Cl.	機別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)3月27日
C 08 J 5/24	CFG	7224-4F	
C 08 K 9/00	CAM	6681-4J	
C 08 L 77/00		8416-4J	
// D 08 M 13/50		7107-4L	
15/55		7107-4L	
(C 08 K 9/00		6681-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全 6 頁)
9/04		6681-4J	
9/06)			

⑮ 発明の名称 炭素繊維材料と強化ポリアミド樹脂組成物

⑯ 特願 昭58-162428
 ⑰ 出願 昭58(1983)9月3日

⑱ 発明者 小須田 弘幸 沼津市東原651-36
 ⑲ 発明者 中間 克美 静岡県駿東郡長泉町上土狩234
 ⑳ 出願人 東邦ペスロン株式会社 東京都中央区日本橋三丁目3番9号
 ㉑ 代理人 弁理士 土居 三郎

明細書

1. 発明の名称

炭素繊維材料と強化ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部、式
 $(R_1O \rightarrow -S_1 \leftarrow R_2) \dots \dots \dots (1)$
 (式中 R_1 は炭素数 1~3 の炭化水素残基、 R_2 は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含むポリアミド樹脂強化用炭素繊維材料。

- (2) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部、式
 $(R_1O \rightarrow -S_1 \leftarrow R_2) \dots \dots \dots (1)$
 (式中 R_1 は炭素数 1~3 の炭化水素残基、 R_2 は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含む炭素繊維

材料及びポリアミド樹脂 80~2000重量部とを含む炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド樹脂強化用炭素繊維材料及びこの炭素繊維材料を含むポリアミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、炭素繊維とポリアミド樹脂とのコンパウンドの製造時又は該コンパウンドの加工時における炭素繊維の分散性、流動性を向上させ、また優れた特性と良好な外観を有する成形品を与えるところの炭素繊維材料、及び、その炭素繊維材料を含むポリアミド樹脂組成物に関するものである。

従来から炭素繊維（以下 CF と記すことある）はエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂に対する強化材として広く、使われており、この際 CF は、未硬化エポキシ樹脂でサイズして使用されるのが一般である。

本発明者等は、熱可塑性樹脂であるポリアミド樹脂に対する強化材として前記エポキシサイズした CF を使用することについて検討を行つ

た。その結果、次に述べるように、例えは6mm以下に予めカットした短繊維をポリアミド樹脂とともに押出機でコンパウンド化する場合（短繊維タイプの場合）及び例えはローピングを長繊維のままポリアミド樹脂とともに押出機に投入して繊維を樹脂被覆した後カットする場合（長繊維タイプの場合）についていずれも問題があることが判明した。

すなわち、まず短繊維タイプの場合については、未硬化エボキシ樹脂によってサイズ量2%以下でサイズしたCFを3~6mm段にカットし、これをポリアミド樹脂とともに押出機でコンパウンド化しようとすると、カットされたCFが開編して毛玉状となり、特別な供給装置を設置しない限り安定操作は困難であった。また、カット段1mm以下のミルドファイバーを使用すると、安定操作が可能となり、コンパウンド化時の流动性がよく、得られた成形品の外観も良好であったが、成形品のCFの繊維長が押出機で更に短くなるため補強効果が充分発揮されなか

った。他方、エボキシサイズしたCFを用いた場合は、サイズしないCFの場合に比し、繊維長が同一のとき成形品の引張強度、引張弾性率、破断伸度、アイソット衝撃値がいずれも2割以上向上し、この結果からエボキシサイズが、CFとポリアミド樹脂との接着性を向上させカッピング効果を挙げる上で有効であることがわかった。そこで、エボキシサイズしたカット段3~6mmのCFチョップドストランド（これは熱可塑性樹脂強化用のガラス繊維チョップドストランドと同じ程度の柔軟性をもち押出機への供給が安定的である。）を用いてCF含有量を変えて検討した。CF含有量がポリアミド樹脂に対し15重量%程度までは押出機におけるコンパウンド化及び成形品の性質に異常がなかったが、20重量%を超えると押出機から出てくるストランドに切れが目立ち、また、成形品を破断試験すると異常な場所で破断するようになった。このストランドの切れの部分、成形品の破断面では、CFが未分散の状態で存在し表面平滑性

が欠けていた。このCF未分散の現象はCF含有量が高くなるほど、またサイズ量が増すほど顕著にあらわれた。押出機及び成形機の背圧を上げたりスクリュー回転数を変えたりして、混練効果を上げるよう条件を変更してもCFの未分散を解消することはできなかった。このようなCFの未分散は、成形品における外観不良だけでなく、試験片の物性測定における特に引張強度、破断伸度、ノンチなしアイソット衝撃値の低下を招いた。このCF未分散の現象は、ポリアミド樹脂がエボキシ樹脂に対し硬化剤として働いてエボキシ樹脂が硬化することが原因であると考えられる。

次に、長繊維タイプの場合については、CFローピングを押出機のクロスヘッドダイに導入し溶融したポリアミド樹脂で被覆する一般的な方法によって検討を行った。この場合、CFローピングがガイドやローラー等に接触してクロスヘッドに導かれる際に、CFは低伸度のゆえに容易に折れ、折片が毛羽状物を形成し、これが

クロスヘッドダイに入りて詰りを生じCFローピングが破断され安定操作に困難をきたした。この毛羽状物の発生を防止するにはサイズ量を増加する必要があるが、サイズ量を増加して押出成形機にかけたところ、5重量%という低CF含有量においてすら、前述の短繊維タイプの場合以上に、成形品の外観は不良となり、成形品の切断面には未分散のCFがより多くあらわれた。さらに成形時の流动性が極端に悪くなり、短繊維タイプの場合以上に、シリンドラー温度を上げ背圧を上げる必要があった。このため、成形品にはポリマーの熱分解、いわゆるヤケが発生し、またポリアミド樹脂、サイズ剤の分散ガスに起因すると推定されるポイドが発生し、成形品の品質は不満足なものであった。

本発明者等は、こうした短繊維タイプ又は長繊維タイプの場合についての検討結果をふまえて、エボキシ樹脂でサイズしたCFを強化材とするポリアミド樹脂組成物（CFR-PA組成物）について、上記欠点を解消すべく検討した

結果、特定のシラン化合物をエポキシ樹脂と併用すると、CFとポリアミド樹脂との接着効果及び成形品の機械特性、電気特性等の各種特性を向上させ、かつ、CFの分散性、流動性を高めて成形品の外観を良好にしうるという優れた効果が得られることを見出しつつ、本発明に到達した。

即ち、本発明は次の(1)及び(2)に記載するとおりのものである。

(1) 塩素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部、式

$(R_1O\rightarrow-Si-\leftarrow R_2)\cdots\cdots\cdots (1)$

(式中 R_1 は炭素数 1~3 の炭化水素残基、 R_2 は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含むポリアミド樹脂強化用炭素繊維材料。

(2) 塩素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部、式

$(R_1O\rightarrow-Si-\leftarrow R_2)\cdots\cdots\cdots (1)$

(式中 R_1 は炭素数 1~3 の炭化水素残基、

R_2 は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含む炭素繊維材料及びポリアミド樹脂 80~2000重量部とを含む炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

【発明】

上記式(1)で表わされるシラン化合物は、従来、タルク、シリカ、アルミナ、ガラス繊維等の無機フィラーに対するカップリング剤(フィラーと樹脂との接着性を向上させる剤)として用いられたが、CFのような炭素質ないし無機質に対してはカップリング効果がないものとされていた。事実、本発明者等も CF 10重量% 含有ポリアミド樹脂において上記シラン化合物単独を使用してみたが、カップリング効果はみられなかった。また、本発明において上記シラン化合物の代りに鉛物油系の潤滑剤、分散剤を用いても本発明の目的に沿う効果を得ることはできなかった。

本発明では、上記シラン化合物をエポキシ樹

脂と併用することにより初めて CF とポリアミド樹脂との接着性を向上させ所期の効果を得たのである。

その根拠は十分には明らかでないが次のように考えられる。すなわち、ポリアミド樹脂は CF のサイズ剤であるエポキシ樹脂に対し硬化剤として働き、このためポリアミド樹脂中に CF が未分散の状態になることは前述したとおりであるが、上記シラン化合物はエポキシ樹脂と相溶性があり、シラン化合物を添加するとエポキシ樹脂はポリアミド樹脂による硬化作用を受け難くなり、このためエポキシ樹脂は CF に対しサイズ効果を發揮し CF の均一分散が達成されると考えられる。また、上記シラン化合物は、それ自体でポリアミド樹脂中に分散して潤滑剤として働き流動性を高めるものと考えられる。

いずれにせよ、上記シラン化合物をエポキシ樹脂と併用することにより、ポリアミド樹脂中に CF の分散性と流動性が高まり、成形品において良好な外観と優れた機械特性が得られるの

であって、かかる効果は従来技術からは予想できなかったものである。

本発明において、炭素繊維は、その種類に特に制限がないが、形状は所期の効果を十分に發揮させる上でローピング状が好ましい。また、CF は通常の表面酸化処理が行われているものでも、そうでないものでもよいが前者が好ましい。

本発明におけるエポキシ樹脂の種類は、特に制限がなく、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ウレタン硬性エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びこれらの混合エポキシ樹脂が用いられる。

本発明における上記式(1)で表わされるシラン化合物としては、 α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\alpha-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン$ 、 $\alpha-\text{フロロプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\alpha-\text{メルカプトプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\alpha-\text{グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\alpha-\text{メ$

タクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

本発明において、エポキシ樹脂の配合量はCF 100重量部に対して2~10重量部、特に3~6重量部が好ましく、2重量部未満ではCFチョップドストランドの集束性が低下して毛玉発生防止効果がなくなり、10重量部を超えると成形品の特性が低下する。

上記式(I)で表わされる化合物の配合量はCF 100重量部に対し0.5~5重量部、特に1~4重量部が好ましく、0.5重量部未満ではCFの分散効果がなく、5重量を越えるとエポキシ樹脂のサイジング効果が低下しCFが凹模し易くなり不都合である。

本発明におけるポリアミド樹脂は、例えばポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリウニデンカクアミド(ナイロン11)、ポリドゲカンアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6·10)などの脂肪族ポリアミド

ド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリ-α-キシリレンアジパミド、ポリ-β-キシリレンアジパミドなどの芳香族ポリアミドの水モポリマー、共重合ポリアミド、混合ポリアミド等である。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、CF 100重量部、エポキシ樹脂2~10重量部、上記式(I)で表わされるシラン化合物0.5~5重量部に、ポリアミド樹脂を含むものである。ポリアミド樹脂の含有量は、CF材料とポリアミド樹脂とのコンパウンドの容易性及び成形品の外観、特性の点から80~2000重量部が好ましい。

本発明のCF材料は例えば次のようにして製造することができる。
上記式(I)で表わされる化合物とエポキシ樹脂を適当な溶剤例えばアセトン、2-ブタノン等に溶かし、これにCFローピングを連続的に浸漬し、次いで熱風等で脱溶剤し適当な長さ、好ましくは3~6mmにカットするか、又はカット

するとことなくボビンにローピングで巻き取る。

短繊維タイプの場合、上記方法で処理した3~6mmにカットしたCFチョップドストランドとポリアミド樹脂を適当な方法で押出機に投入して溶融混練レノズルより出てきたストランドを適当な方法で冷却固化し、ペレット化する。
長繊維タイプの場合、上記のようにボビンで巻き取ったCFローピングをカットすることなく、押出機のクロスヘッドダイに逆流的に投入し、溶融したポリアミド樹脂で被覆し、次いで適当な方法で冷却固化し、適当な長さ好ましくは3~6mmにカットしてペレット化する。

このようにペレット化して作ったCFR-P A樹脂組成物は、成形時にCFの分散性が優れ流動性がよく、このものから、通常の射出成形法により製造した成形品は、良好な外観と優れた機械特性を示す。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。
なお、実施例において機械特性はJISの相当する方法に従って測定したものであり、特殊な

試験項目はその都度説明した。

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂((シェル化学(株)エピコート828)100重量部、ウレタン皮性エポキシ樹(旭電化(株)アデカラジンEPU-4-75X)固体分換算で100重量部、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)A-1100)100重量部を2-ブタノン7000重量部に溶解して、約4重量%の樹脂溶液を作製した。この樹脂液に、表面酸化処理を施しサイズしない12000フィラメントのアクリル系CFローピング(東邦ペスロン(株)ペスファイト[®]HTA-7-12000)を連続的に浸漬し、次いで約80°Cの熱風乾燥炉にて脱溶媒後ローピングカッターで6mm長にカットして本発明の炭素繊維材料を得た。

このCF材料はサイズ値が4.5%でγ-アミノプロピルトリメトキシシランはSIの定量分析の結果γ-アミノプロピルトリメトキシシランとして1.7%であった。

次いで98%のナイロン66中の相対粘度3.0の光分乾燥されたナイロン66(宇部興産(株)2020B)100重量部に対して、上記処理を行ったCFチップドストランド45重量部(CF含有率として30重量%)をV型プレンダーでよく混合した後、40mm径のペント型押出機のホッパーへ投入し、樹脂温度290°Cで溶融混練し押出した。

押出しダイから押出された棒状のものをカットしてベレットとし、本発明のCF強化ポリアミド樹脂組成物を得た。これを真空乾燥機で80°C、30mmHgで20時間乾燥後、容積5オンスの30mm径のスクリュー式射出成形機を用いてシリンダー温度270~290°C、金型温度90°C、射出圧力1000kg/cm²、成形サイクル50秒でJISに規定される引張試験片、曲げ試験片、アイソット衝撃試験片を得た。

これらの成形品はいずれも表面光沢があり黒色の非常に良好な外観を有していた。

これらの成形品を用いて機械的性質、引張破断面の異常の有無を観察した。観察は実体顕微鏡

鏡で破断面を10倍に拡大して行い、CFストランドの未分散のものがあるものを異常とし、引張試験に用いたサンプル中(サンプル数50本)の割合で評価した。また試験片中の平均繊維長は曲げ試験片の一部を用い、樹脂分を熱脱脂酸一過酸化水素水で分解しCFを分離後万能投影機で100倍に拡大し約500本のCFの繊維長を測定し其平均とした。試験片は5本とったが、試験片間の差は僅かである。

これらの評価の結果を第1表に示す。第1表中比較例1は、ア-アミノプロピルトリメトキシシランを含有せず、実施例1と同様の組成のエポキシ樹脂でサイズした6mmカット径のCFチップドストランド(サイズ率4.5%)を用いたものである。

比較例はア-アミノプロピルトリメトキシシランの代りにジメチルシリコン油(日本ユニカー(株)L-45(100))を同量添加した例である。これらはいずれも実施例1と全く同様に実施されかつ評価されたものである。

実施例2

バレル先端にクロスヘッドダイを装置した実施例1と同じ押出機のホッパーに実施例1と同じナイロン66ベレットを投入し、一方クロスヘッドダイには実施例1と同様に処理を行いトータルサイズ率5.5%、ア-アミノプロピルトリメトキシシラン2.5%含有するCFをカットせずにボビンに巻き取った12000フィラメント(単位重量0.84g/mm²)のCFローピングを4本供給し、押出されるストランドの重量が10.7g/mm²になるように調整しながら樹脂温度290°Cにて被覆し、押出されるストランドをカットして本発明のCF強化ポリアミド樹脂組成物を得た。

このベレットを実施例1と同様に成形し評価を行った。結果を第1表に示す。

第1表中比較例3、4はそれぞれ比較例1、2と同様に処理され、かつ、カットされていないCFローピングを用い実施例2と全く同様にして得られ、かつ評価されたものである。

第 1 表

	実施例 1		比較例 1		実施例 2		比較例 3		比較例 4	
	糊糊紙タイプ		膜糊紙タイプ							
CF含有率 (wt%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
トータルサイズ比 (%)	4.5	4.5	4.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
添加剤の種類 (量、対 CF 100重量部)	① (1.8)	なし	② (1.8)	① (2.6)	なし	② (1.8)	なし	なし	なし	なし
試験片中平均繊維長 (mm)	0.148	0.158	0.153	0.227	0.230	0.224				
引張強度 (kg/mm²)	27.6	24.3	25.1	29.3	21.3	21.4				
破断伸度 (%)	2.3	1.5	1.6	1.9	1.2	1.1				
引張破断面CF分散状況 ■ CF未分散率 (%)	A 0	C 84	C 78	B 12	D 100	D 100				
曲げ強度 (kg/mm²)	37.0	35.7	36.4	39.8	34.5	35.7				
曲げ弾性率 (kg/mm²)	1030	1850	1820	2100	2210	2160				
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノックあり 7.2	ノックなし 65	△ 48	△ 51	○ 60	○ 45	○ 44			
成形品の表面状態	◎	△	△	○	×	×				

添加剤の種類 ①: α-アミノプロピルトリメトキシシラン

②: ジメチルシリコン油

(注) CF分散状況の判断基準

A: 未分散CFなし

B: 未分散CFの巾が1mm未満 (10倍拡大時)

C: 未分散CFの巾が1mm以上10mm未満 ()

D: 未分散CFの巾が10mm以上 ()

成形品表面の判断基準

◎: 均一平滑表面で光沢がある

○: 均一平滑表面であるが光沢がない

△: 不均一表面が部分的に認められる

×: 表面が著しく不均一である

実施例 3 ~ 7

CF 100重量部に対して α-アミノプロピルトリメトキシシランを 1.8重量部に固定し実施例 1と同じ組成のエポキシ樹脂のサイズ量が異なる 6mm 長の CF チョップドストランドを実施例 1と同様にして製造した。

これを実施例 1と全く同様にペレット化し、次いで射出成形機で成形し成形品を評価した。結果を第 2表に示す。

第 2 表

実施例	3	4	5	6	7
CF含有率 (wt%)	30	30	30	30	30
エポキシ樹脂量 (対 CF 100重量部)	1.5	2.1	5.5	9.5	12.3
引張強度 (kg/mm²)	27.1	27.5	27.0	27.3	20.8
破断伸度 (%)	2.4	2.3	2.3	2.1	1.7
引張破断面異常率 (%)	0	0	0	10	20
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノックあり 7.1	ノックなし 67	7.2	7.0	6.3
成形品の表面状態	◎	◎	○	○	△
CFの押出機へのくいこみ性 (不良率)	不良率 0	良	優	優	良

(注) キ: 本系はCFチョップドストランドが即戻し易くプラスチック棒でつづいて強制的に供給した。

実施例 8 ~ 12

CF 100重量部に対して実施例 1と同じ組成のエポキシ樹脂を 3重量部に固定し α-アミノプロピルトリメトキシシランの量が異なる 6mm 長の CF チョップドストランドを実施例 1と同様にして得た。これを実施例 1と全く同様にしてペレット化し、次いで成形して成形品の評価を行った。結果を第 3表に示す。

第 3 表

実施例	8	9	10	11	12
CF含有率 (wt%)	30	30	30	30	30
α-アミノプロピルトリメトキシシラン (対 CF 100重量部)	0.3	0.7	2.0	4.8	5.7
引張強度 (kg/mm²)	25.1	26.8	27.5	27.1	26.7
破断伸度 (%)	1.6	2.0	2.4	2.5	2.7
引張破断面異常率 (%)	88	10	0	0	0
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノックあり 7.3	ノックなし 53	7.2	7.4	7.0
成形品の表面状態	△	○	○	○	○
CFの押出機へのくいこみ性 (不良率)	良	優	優	良	不良率

(注) キ: 本系はCFのサイジング剤が粘調になりCFチョップドストランドが即戻し易くなつたのでプラスチック棒でつづいて強制的に供給した。

昭 63. 11. 1 発行

手続補正書

63 7 23

昭和 年月日

特許庁長官印

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和58年特許願第 162428号(特開昭60-53544号, 昭和60年3月27日発行 公開特許公報 60-536号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があるので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
C08J 5/24	CFG	6363-4F
C08K 9/00	CAM	6845-4J
C08L 77/00		8416-4J
// D06M 13/50		6768-4L
15/55		6768-4L
(C08K 9/00		6845-4J
9/04		6845-4J
9/06)		6845-4J

1. 事件の表示

昭和58年特許願第162428号

2. 発明の名称

炭素繊維材料と強化ポリアミド樹脂組成物

3. 補正をする者 〒103

事件との関係 特許出願人

居 所 東京都中央区日本橋三丁目3番9号

名 称 (309) 東邦レーベン株式会社

代表者 錦江啓哉

4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区西新橋一丁目10番8号

第2森ビル 3階 303号

氏 名 (8467) 弁理士 土居三郎

(電話 501-3677番)



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容 別紙訂正明細書のとおり



訂正明細書

1. 発明の名称

炭素繊維材料と強化ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部及び式

(R₁-O-R₂)_n (1)

(式中R₁は炭素数1~3の炭化水素残基、R₂は末端に官能基を有する炭素数3~10の炭化水素残基を示す。)で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含むポリアミド樹脂強化用炭素繊維材料。

(2) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部及び式

(R₁-O-R₂)_n (1)

(式中R₁は炭素数1~3の炭化水素残基、R₂は末端に官能基を有する炭素数3~10の炭化水素残基を示す。)で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部を含む炭素繊維

材料と、ポリアミド樹脂80~2000重量部とを含む炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド樹脂強化用炭素繊維材料及びこの炭素繊維材料を含むポリアミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、炭素繊維とポリアミド樹脂とのコンパウンドの製造時又は該コンパウンドの加工時における炭素繊維の分散性、流動性を向上させ、また、優れた特性と良好な外観を有する成形品を与えるところの炭素繊維材料、及び、その炭素繊維材料を含むポリアミド樹脂組成物に関するものである。

従来から炭素繊維(以下CFと記すことがある。)はエポキシ樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂等の熱硬化性樹脂に対する強化材として広く使われており、この際、CFは、未硬化エポキシ樹脂でサイズして使用されるのが一般である。

本発明者等は、熱可塑性樹脂であるポリアミド樹脂に対する強化材として前記エポキシサイズしたCFを使用することについて検討を行っ

た。その結果、次に述べるように、例えば6mm以下に予めカットした短繊維をポリアミド樹脂とともに押出機でコンパウンド化する場合（短繊維タイプの場合）、及び、例えばローピングを長繊維のままポリアミド樹脂とともに押出機に投入して繊維を樹脂被覆した後カットする場合（長繊維タイプの場合）について、いずれも問題があることが判明した。

すなわち、まず短繊維タイプの場合については、未硬化エポキシ樹脂によってサイズ量2重量%以下でサイズしたCFを3~6mm長にカットし、これをポリアミド樹脂とともに押出機でコンパウンド化しようとすると、カットされたCFが圓錐して毛玉状となり、特別な供給装置を使用しない限り安定操業は困難であった。また、カット長1mm以下のミルドファイバーを使用すると、安定操業が可能となり、コンパウンド化時の流動性がよく、得られた成形品の外観も良好であったが、成形品のCFの繊維長が押出機で一層短くなるため補強効果が充分発揮さ

れなかつた。他方、エポキシサイズしたCFを用いた場合は、サイズしないCFの場合に比し、繊維長が同一のとき成形品の引張強度、引張弾性率、破断伸度、アイソット衝撃値がいずれも2割以上向上し、この結果からエポキシサイズが、CFとポリアミド樹脂との接着性を向上させカッピング効果を擧げる上で有効であることがわかつた。そこで、エポキシサイズしたカット長3~6mmのCFショップドストランド（これは熱可塑性樹脂強化用のガラス繊維ショップドストランドと同じ程度の集束性をもち押出機への供給が安定的である。）を用いてCF含有量がポリアミド樹脂に対し15重量%程度までは押出機におけるコンパウンド化及び成形品の性質に異常がなかつたが、20重量%を越えると押出機から出てくるストランドに切れが目立ち、また、成形品を破断試験すると異常な場所で破断するようになつた。このストランドの切れの部分、成形品の破断面では、CFが未分散の状態で存在し

表面平滑性が欠けていた。このCF未分散の現象はCF含有量が高くなるほど、また、サイズ量が増すほど顕著にあらわれた。押出機及び成形機の背圧を上げたりスクリュー回転数を変えたりして、混練効果を上げるよう条件を変更してもCFの未分散を解消することはできなかつた。このようなCFの未分散は、成形品における外観不良だけでなく、試験片の物性測定における特に引張強度、破断伸度、ノッチなしアイソット衝撃値の低下を招いた。このCF未分散の現象は、ポリアミド樹脂がエポキシ樹脂に対し硬化剤として働いてエポキシ樹脂が硬化することが原因であると察えられる。

次に、長繊維タイプの場合については、CFローピングを押出機のクロスヘッドダイに導入し溶融したポリアミド樹脂で被覆する一般的な方法によって検討を行つた。この場合、CFローピングがガイドやローラー等に接触してクロスヘッドに導かれる際に、CFは低伸度のゆえに容易に折れ、折片が毛羽状物を形成し、これが

クロスヘッドダイに入つて詰りを生じ、CFローピングが破断され安定操作に困難をきたした。この毛羽状物の発生を防止するにはサイズ量を増加する必要があるが、サイズ量を増加して射出成形機にかけたところ、5重量%という低CF含有量においてすら、前述の短繊維タイプの場合以上に、成形品の外観は不良となり、成形品の切削面には未分散のCFがより多くあらわれた。さらに、成形時の流動性が極端に悪くなり、短繊維タイプの場合以上に、シリンドー温度を上げ背圧を上げる必要があった。このため、成形品にはポリマーの熱分解、いわゆるヤケが発生し、また、ポリアミド樹脂、サイズ剤の分解ガスに起因すると推定されるポイドが発生し、成形品の品質は不満足なものであつた。

本発明者等は、こうした短繊維タイプ又は長繊維タイプの場合についての検討結果をふまえて、エポキシ樹脂でサイズしたCFを強化材とするポリアミド樹脂組成物（CFR-PA樹脂組成物）について、上記欠点を解消すべく検討

が挙げられる。

本発明において、エポキシ樹脂の配合量は CF 100重量部に対して 2~10重量部、特に 3~6重量部が好ましく、2重量部未満では CF チョップドストランドの集束性が低下して毛玉発生防止効果がなくなり、10重量部を超えると成形品の特性が低下する。

上記式(1)で表わされる化合物の配合量は CF 100重量部に対し 0.5~5重量部、特に 1~4重量部が好ましく、0.5重量部未満では CF の分散効果がなく、5重量部を超えるとエポキシ樹脂のサイジング効果が低下し CF が開構し易くなり不都合である。

本発明におけるポリアミド樹脂は、例えばポリカブロアミド(ナイロン 6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン 11)、ポリドデカンアミド(ナイロン 12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン 66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン 610)などの脂肪族ポリアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘ

キサメチレンイソフタルアミド、ポリ- ϵ -キシリレンアジパミド、ポリ- α -キシリレンアジパミドなどの芳香族ポリアミドのホモポリマー、共重合ポリアミド、複合ポリアミド等である。

本発明のポリアミド樹脂組成物は、CF 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部、上記式(1)で表わされるシラン化合物 0.5~5重量部に、ポリアミド樹脂を含むものである。ポリアミド樹脂の含有量は、CF 材料とポリアミド樹脂とのコンパウンドの容易性及び成形品の外観、特性の点から 80~2000重量部が好ましい。

本発明の CF 材料は例えば次のようにして製造することができる。

上記式(1)で表わされるシラン化合物とエポキシ樹脂を適当な溶剤例えばアセトン、2-ブタノン等に溶かし、これに CF ローピングを連続的に浸漬し、次いで熱風等で脱溶剤し適当な長さ、好ましくは 3~6mm にカットするか、又は、カットすることなく、ボビンにローピングで巻き取る。

実施例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂((シェル化学(株)エピコート 828) 100重量部、ウレタン変性エポキシ樹(旭電化(株)アデカレジン E PU -4-75X) 固形分換算で 100重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカ(株) A -1100) 100重量部を 2-ブタノン 7000重量部に溶解して、約 4重量% の樹脂溶液を作製した。この樹脂液に、表面酸化処理を施しサイズしない 12000フィラメントのアクリル系 CF ローピング(東邦ペースローン(株)ベスファイト HTA-7-12000)を連続的に浸漬し、次いで約 80°C の熱風乾燥炉にて脱溶媒後ローピングカッターで 6mm 長にカットして本発明の炭素繊維材料を得た。

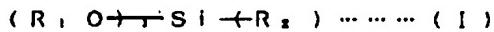
この CF 材料はサイズ量が 4.5重量% で γ -アミノプロピルトリメトキシシランは Si の定量分析の結果 γ -アミノプロピルトリメトキシシランとして 1.7重量% であった。

次いで 98重量% 硫酸中の相対粘度が 3.0であ

した結果、特定のシラン化合物をエポキシ樹脂と併用すると、CFとポリアミド樹脂との接着効果及び成形品の機械特性、電気特性等の各種特性を向上させ、かつ、CFの分散性、流動性を高めて成形品の外観を良好にしうるという優れた効果が得られることを見出し、本発明に到達した。

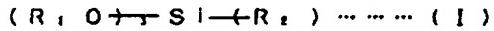
本発明は次のとおりのものである。

(1) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部及び式



(式中 R₁ は炭素数 1~3 の炭化水素残基、R₂ は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5 重量部を含む炭素繊維材料及びポリアミド樹脂 80~2000 重量部とを含む炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

(2) 炭素繊維 100重量部、エポキシ樹脂 2~10重量部及び式



(式中 R₁ は炭素数 1~3 の炭化水素残基、

ド樹脂との接着性を向上させ所期の効果を得たのである。

その機構は充分には明らかでないが、次のように考えられる。すなわち、ポリアミド樹脂は CF のサイズ剤であるエポキシ樹脂に対し硬化剤として働き、このためポリアミド樹脂中で CF が未分散の状態になることは前述したとおりであるが、上記シラン化合物はエポキシ樹脂と相溶性があり、シラン化合物を添加するとエポキシ樹脂はポリアミド樹脂による硬化作用を受け難くなり、このためエポキシ樹脂は CF に対しサイズ効果を發揮し CF の均一分散が達成されると考えられる。また、上記シラン化合物は、それ自体でポリアミド樹脂中に分散して潤滑剤として働き流動性を高めるものと考えられる。

いずれにせよ、上記シラン化合物をエポキシ樹脂と併用することにより、ポリアミド樹脂中で CF の分散性と流動性が高まり、成形品において良好な外観と優れた機械特性が得られるのであって、かかる効果は従来技術からは予想で

R₂ は末端に官能基を有する炭素数 3~10 の炭化水素残基を示す。) で表わされるシラン化合物 0.5~5 重量部を含む炭素繊維材料及びポリアミド樹脂 80~2000 重量部とを含む炭素繊維強化ポリアミド樹脂組成物。

上記式 (I) で表わされるシラン化合物は、従来、タルク、シリカ、アルミナ、ガラス繊維等の無機フィラーに対するカップリング剤 (フィラーと樹脂との接着性を向上させる剤) として用いられたが、CF のような炭素質ないし黒鉛質に対してはカップリング効果がないものとされていた。事実、本発明者等も CF 10 重量 % 含有ポリアミド樹脂において上記シラン化合物単独を使用してみたが、カップリング効果はみられなかった。また、本発明において上記シラン化合物の代りに鉛物油系の潤滑剤、分散剤を用いても本発明の目的に沿う効果を得ることはできなかった。

本発明では、上記シラン化合物をエポキシ樹脂と併用することにより初めて CF とポリアミ

ド樹脂との接着性を向上させ所期の効果を得たのである。

本発明において、炭素繊維は、その種類特に制限がないが、形状は所期の効果を充分に発揮させる上でローピング状が好ましい。また、CF は通常の表面酸化処理が行われているものでも、そうでないものでもよいが、前者が好ましい。

本発明におけるエポキシ樹脂の種類は、特に制限がなく、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びこれらの混合エポキシ樹脂が用いられる。

本発明における上記式 (I) で表わされるシラン化合物としては、ア-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-B-(アミノエチル)-ア-アミノプロピルトリメトキシシラン、ア-フロロプロピルトリメトキシシラン、ア-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、ア-クリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等

る充分乾燥されたナイロン 66（宇部興産（株）2020B）100重量部に対して、上記処理を行ったCFチョップドストランド45重量部（CF含有率として30重量%）をV型フレンダーでよく混合した後、40mm径のペント型押出機のホッパーへ投入し、樹脂温度290°Cで溶融混練し押出した。

押出しダイから押出された棒状のものをカットしてペレットとし、本発明のCF強化ポリアミド樹脂組成物を切た。これを真空乾燥機で80°C、30mmHgで20時間乾燥後、容積5オンスの36mm径のスクリュー式射出成形機を用いてシリンダー温度270~290°C、金型温度90°C、射出圧力1000kg/cm²、成形サイクル50秒でJISに規定される引張試験片、曲げ試験片、アイソット衝撃試験片を得た。

これらの成形品は、いずれも表面光沢があり黒色の非常に良好な外観を有していた。

これらの成形品を用いて機械的性質、引張破断面の異常の有無を観察した。観察は实体顕微

鏡で破断面を10倍に拡大して行い、CFストランドの未分散のものがあるものを異常とし、引張試験に用いたサンプル中（サンプル数50本）の割合で評価した。また、試験片中の平均繊維長は曲げ試験片の一部を用い、樹脂分を熱酸硫酸-過酸化水素水で分解しCFを分離後万能投影機で100倍に拡大し約500本のCFの繊維長を測定し数平均とした、試験片は5本とったが、試験片間の差は僅かであった。

これらの評価の結果を第1表に示す。第1表中、比較例1は、ア-アミノプロピルトリメトキシシランを含有せず、実施例1と同様の組成のエポキシ樹脂でサイズした6mmカット段のCFチョップドストランド（サイズ量4.5重量%）を用いたものである。

各比較例はア-アミノプロピルトリメトキシシランの代りにジメチルシリコン油（日本ユニカー（株）L-45(100)）を同量添加した例である。これらは、いずれも実施例1と全く同様に実施され、かつ評価されたものである。

実施例2

バレル先端にクロスヘッドダイを装置した実施例1と同じ押出機のホッパーに実施例1と同じナイロン66ペレットを投入し、一方クロスヘッドダイには、実施例1と同様に処理を行いトータルサイズ量5.5重量%、ア-アミノプロピルトリメトキシシラン2.5重量%含有するCFをカットせずにボビンに巻き取った12000フィラメント（単位重量0.84g/mm）のCFローピングを4本供給し、押出されるストランドの重量が10.7g/mmになるように調整しながら樹脂温度290°Cにて被覆し、押出されるストランドをカットして本発明のCF強化ポリアミド樹脂組成物を得た。

このペレットを実施例1と同様に成形し評価を行った。結果を第1表に示す。

第1表より比較例3、4はそれぞれ比較例1、2と同様に処理され、かつ、カットされていないCFローピングを用い実施例2と全く同様にして得られ、かつ、評価されたものである。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	比較例 4
	知能特タイプ			長繊維タイプ		
CF含有率(重量%)	30	30	30	30	30	30
トータルサイズ量(重量%)	4.5	4.5	4.5	5.5	5.5	5.5
添加剤の種類 (量、対 CF 100重量部)	① (1.8)	なし	② (1.8)	① (2.8)	なし	② (1.8)
試験片中平均繊維長(mm)	0.148	0.158	0.153	0.227	0.236	0.224
引張強度(kg/mm²)	27.6	24.3	25.1	29.3	21.3	21.4
破断伸び(%)	2.3	1.5	1.6	1.9	1.2	1.1
引張破断面CF分散状況 同 CF未分散率(%)	A 0	C 84	C 78	B 12	D 100	D 100
曲げ強度(kg/mm²)	37.0	35.7	36.4	39.8	34.5	35.7
曲げ弾性率(kg/mm²)	1930	1880	1920	2190	2210	2160
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノッチあり 65	7.2	7.3	7.2	7.5	7.4
ノッチなし 48	51	68	45	44		
成形品の表面状態	○	△	△	○	×	×

添加剤の種類 ①: α-アミノプロピルトリメトキシシラン

②: ダメチルシリコン油

(注) CF分散状況の判断基準

A: 未分散CFなし

B: 未分散CFの巾が1mm未溝 (10倍拡大時)

C: 未分散CFの巾が1mm以上10mm未溝 ()

D: 未分散CFの巾が10mm以上 ()

成形品表面の判断基準

○: 均一平滑表面で光沢がある

○: 均一平滑表面であるが光沢がない

△: 不均一表面が部分的に認められる

×: 表面が著しく不均一である

実施例 3 ~ 7

CF 100重量部に対して α-アミノプロピルトリメトキシシランを 1.8重量部に固定し 実施例 1と同じ組成のエポキシ樹脂のサイズ量が異なる 6mm 長の CF チョップドストランドを 実施例 1と同様にして 製造した。

これを 実施例 1と全く同様に ベレット化し、次いで射出成形機で成形し 成形品を評価した。結果を 第 2 表に示す。

第 2 表

実施例	3	4	5	6	7
CF含有率(重量%)	30	30	30	30	30
エポキシ樹脂量 (対 CF 100重量部)					
引張強度(kg/mm²)	1.5	2.1	5.5	9.5	12.3
引張強度(kg/mm²)	27.1	27.5	27.9	27.3	26.8
破断伸び(%)	2.4	2.3	2.3	2.1	1.7
引張破断面異常率(%)	0	0	0	10	20
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノッチあり 7.1	7.3	7.2	7.0	6.3
ノッチなし 67	65	66	64	49	
成形品の表面状態	○	○	○	○	△
CFの押出機へのくいこみ性	不良(水)	良	優	優	優

(注) (*) 本系は CF チョップドストランドが剛結し易くプラスチック棒でつついで強制的に供給した。

実施例 8 ~ 12

CF 100重量部に対して 実施例 1と同じ組成のエポキシ樹脂を 3重量部に固定し α-アミノプロピルトリメトキシシランの量が異なる 6mm 長の CF チョップドストランドを 実施例 1と同様にして得た。これを 実施例 1と全く同様にしてベレット化し、次いで成形して成形品の評価を行った。結果を 第 3 表に示す。

第 3 表

実施例	8	9	10	11	12
CF含有率(重量%)	30	30	30	30	30
α-アミノプロピルトリメトキシシラン(対 CF 100重量部)	0.3	0.7	2.6	4.8	5.7
引張強度(kg/mm²)	25.1	26.9	27.5	27.1	26.7
破断伸び(%)	1.8	2.0	2.4	2.5	2.7
引張破断面異常率(%)	66	10	0	0	0
アイソット衝撃値 (kg·cm/cm²)	ノッチあり 7.3	7.2	7.4	7.6	7.7
ノッチなし 53	60	67	69	71	
成形品の表面状態	△	○	○	○	○
CFの押出機へのくいこみ性	優	優	優	良	不良(水)

(注) (*) 本系は CF のサイジング剤が粘着になり CF チョップドストランドが剛結し易くなったのでプラスチック棒でつついで強制的に供給した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.